



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C22C 11/06, H01M 4/68</b>	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/30183</b>
		(43) Date de publication internationale: <b>21 août 1997 (21.08.97)</b>

(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR97/00277</b>	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: <b>13 février 1997 (13.02.97)</b>	
(30) Données relatives à la priorité: <b>96/01976 16 février 1996 (16.02.96) FR</b>	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>METALEUROP S.A. [FR/FR]; Le Péripole 1, 68, rue Roger-Salengro, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).</b>	
(72) Inventeurs; et	
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>ALBERT, Luc [FR/FR]; 13, rue de Bures, F-78990 Elancourt (FR). GOGUELIN, Alain [FR/FR]; 9, rue Saint-Denis, F-28170 Châteauneuf-en-Thymerais (FR). CAILLERIE, Jean-Louis [FR/FR]; Bâtiment B, 268, quai de Barque, F-59500 Douai (FR).</b>	
(74) Mandataires: <b>MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Régimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</b>	

(54) Title: **LEAD-CALCIUM ALLOYS, PARTICULARLY FOR BATTERY GRIDS**(54) Titre: **ALLIAGES PLOMB-CALCIUM, NOTAMMENT POUR GRILLES D'ACCUMULATEURS**

## (57) Abstract

Lead alloys for lead-acid battery grids, including calcium at a relative concentration by weight of 0.05-0.12 %, tin at a relative concentration by weight of less than 3 %, aluminium at a relative concentration by weight of 0.002-0.04 %, and bismuth at a concentration of less than 0.02 %, are disclosed.

## (57) Abrégé

L'invention concerne des alliages au plomb pour grilles d'accumulateurs au plomb acide comprenant du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,05 % et 0,12 %, de l'étain à une concentration relative en poids inférieure à 3 %, de l'aluminium à une concentration relative en poids comprise entre 0,002 % et 0,04 % et du baryum, la concentration en baryum étant inférieure à 0,02 %.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SR	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettone	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Alliages plomb-calcium, notamment pour grilles d'accumulateurs

La présente invention concerne les alliages plomb-calcium-aluminium, utilisés principalement dans la fabrication des grilles d'accumulateurs au plomb acide qui 5 composent les batteries de démarrage dites "sans entretien".

Depuis une vingtaine d'années, la substitution de l'antimoine par le calcium et par l'étain dans le plomb constituant ces grilles a entraîné la mise sur le marché 10 automobile d'une quantité croissante de batteries d'accumulateurs de plus grande longévité et présentant une consommation négligeable en électrolyte.

En effet, le calcium confère au plomb des propriétés mécaniques très intéressantes et l'étain, tout 15 en durcissant également le plomb, favorise un meilleur transfert énergétique lors des cycles de décharge-charge répétés que subit la batterie tout au long de sa vie.

Les fabricants d'alliages plomb-calcium (Pb-Ca) et plomb-calcium-étain (Pb-Ca-Sn) ajoutent également une 20 petite quantité d'aluminium destinée à protéger les bains de préparation de l'alliage de l'oxydation massive, laquelle consomme majoritairement du calcium aux dépens du plomb.

Les alliages plomb-calcium-aluminium (Pb-Ca-Al), 25 avec ou sans étain, sont utilisés pour la fabrication de grilles négatives d'accumulateurs, tandis que les alliages plomb-calcium-aluminium-étain (Pb-Ca-Al-Sn) sont utilisés pour la fabrication de grilles positives.

La fabrication d'une batterie d'accumulateurs est 30 une succession d'un grand nombre d'opérations, dont certaines se déroulent entre 60 et 80°C sur des périodes allant de vingt-quatre à quarante-huit heures. Ces opérations permettent de donner à l'alliage et à la matière active toutes les propriétés qui leur seront, par 35 la suite, nécessaires pour un fonctionnement correct de la batterie.

Le développement des nouveaux procédés de fabrication en continu des grilles d'accumulateurs a, d'autre part, fait naître un besoin récent en nouveaux matériaux répondant aux spécifications des nouvelles 5 machines de coulée et d'expansion et permettant la réalisation de grilles positives ou négatives de bonne qualité.

Pour les grilles négatives, la tendance est au développement d'alliages plomb-calcium-aluminium à faibles 10 teneurs en étain durcissant rapidement au cours du temps, ce qui permet d'augmenter la productivité des machines de coulée. Ils doivent, en outre, posséder des propriétés mécaniques supérieures à celles de la génération précédente, afin de permettre une réduction de l'épaisseur 15 de la grille et donc une réduction du poids de la batterie sans, pour autant, altérer la tenue mécanique de la plaque négative.

Pour les grilles positives, la tendance est au développement d'alliages plomb-calcium-aluminium-étain 20 résistant aux phénomènes de corrosion et de passivation qui se déroulent dans la plaque positive. Ils doivent également posséder une dureté ou une résistance à la traction suffisamment élevée, afin de résister, pendant toute la durée de vie de la batterie, aux contraintes 25 mécaniques qui s'exercent dans la plaque positive.

En effet, la fabrication de grilles positives et négatives pour accumulateurs requiert une attention particulière pendant la première étape d'empâtement. Lors de cette opération, la grille fraîchement coulée doit, en 30 effet, être suffisamment rigide pour ne pas se déformer sous la pression d'application de la pâte d'oxyde de plomb qui vient remplir la grille. La famille des alliages plomb-calcium-aluminium-étain étant connue pour ses propriétés de durcissement à température ambiante, 35 processus dont la cinétique peut être plus ou moins rapide, le savoir-faire du fabricant d'accumulateurs et de son fournisseur est constamment sollicité pour optimiser

le rendement et la qualité de la fabrication. Une des méthodes consiste à prévoir le stockage temporaire des grilles (grilles individuelles ou ensemble de rouleaux), afin de laisser au phénomène de durcissement le temps de 5 se développer. L'utilisation d'un alliage de plomb à cinétique rapide de durcissement devrait permettre de réduire la durée de stockage des grilles.

Par ailleurs, la déformation, voire la rupture définitive des grilles pendant leur utilisation en 10 batterie demeure l'un des principaux problèmes de qualité auxquels les fabricants de batteries sont confrontés. Ce problème, particulièrement sensible dans le cas des grilles positives soumises à d'intenses contraintes mécaniques et chimiques (corrosion en milieu sulfurique), 15 nécessite le développement d'alliages résistant bien à la corrosion en milieu sulfurique et dont les propriétés mécaniques sont élevées et restent constantes au cours du temps.

Il est, d'autre part, reconnu qu'un des moyens les 20 plus simples pour réduire la sensibilité des grilles fines d'accumulateurs à la corrosion aux joints de grains est d'utiliser, pour leur fabrication, des alliages se solidifiant avec une structure cristallographique à petits grains, puisque ce type de structure est réputé moins sensible à la corrosion aux joints de grains.

Afin de répondre à ces problèmes, l'addition de baryum dans des alliages plomb-calcium-étain a déjà fait l'objet de travaux antérieurs cités, par exemple, dans les brevets FR-A-851 686, DE-26 11 575, DE-26 19 113, 30 EP-A-040 951, DE-29 21 290, GB-1 597 270, GB-1 304 095. Cependant, s'il est effectivement mentionné que la présence de baryum améliore sensiblement la tenue mécanique de grilles coulées (résistance mécanique et fluage) tout en ne dégradant pas leur tenue à la 35 corrosion, les teneurs relatives en poids en baryum proposées sont toujours supérieures à 0,025 %. On relève, par exemple, 0,05 à 0,5 % baryum pour DE-26 19 113 et

DE-26 11 575 ; 0,026 à 0,044 % en substitution complète du calcium pour GB-1 597 270 et DE-29 21 290 ; 0,025 à 0,1 % baryum avec systématiquement du strontium entre 0,15 et 0,4 % et une teneur en calcium de 0,03 à 5 0,04 % pour EP-A-040 951 et/ou associés à d'autres ajouts (magnésium, lithium).

Incidemment, on peut noter que le brevet FR-A-851 686 préconise un alliage à teneurs très élevées en baryum pour réaliser des coussinets de chemin de fer. Il est fait 10 référence, par exemple, à un alliage plomb-calcium-baryum contenant de 0,1 % à 2 % de calcium ; de 0,5 % à 10 % d'étain et de 0,02 % à 0,1 % de baryum. Il est indiqué, dans ce brevet, que cet alliage présente de très bonnes propriétés de résistance à la corrosion en milieu 15 organique (huiles).

La seule référence à des alliages à de faibles teneurs en baryum provient de GB-1 304 095 qui cite, globalement, les effets bénéfiques d'une addition de 0,001 à 1 % baryum, mais dans un alliage ne contenant pas de 20 calcium.

Une étude exhaustive des documents précédents montre que la plupart des études effectuées par le passé concernaient des alliages avec ou sans calcium et à fortes teneurs en baryum (supérieure à 0,02 %).

25 La Demanderesse a découvert, de façon surprenante et inattendue, qu'en diminuant la teneur en baryum, les propriétés de ces alliages étaient radicalement améliorées par rapport aux alliages connus, notamment pour leur rapidité de durcissement, leur dureté élevée et leur 30 capacité à conserver des propriétés mécaniques constantes au cours du temps.

La présente invention propose ainsi de nouveaux alliages du type précité dans lesquels la concentration relative en poids en baryum est inférieure à 0,02 %.

35 Plus précisément, la présente invention propose ainsi un alliage de plomb pour grilles d'accumulateurs au plomb acide comprenant du calcium, à une concentration

relative en poids comprise entre 0,05 % et 0,12 %, de l'étain, à une concentration relative en poids inférieure à 3 %, de l'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,002 % et 0,04 % et du baryum, 5 caractérisé par le fait que la concentration relative en poids en baryum est inférieure à 0,02 %.

Un alliage de plomb selon l'invention présentant une concentration relative en poids en étain inférieure à 0,75 % et une concentration relative en poids en baryum 10 comprise entre 0,0015 % et 0,015 %, afin d'obtenir un alliage à durcissement rapide, est destiné préférentiellement à des grilles négatives.

Le rôle du baryum dans cette famille d'alliages est d'accélérer notamment les cinétiques de durcissement 15 immédiatement après coulée et d'augmenter sensiblement la dureté maximale de l'alliage.

Un alliage de plomb selon l'invention présentant une concentration relative en poids en étain comprise entre 0,75 % et 1,5 %, une concentration relative en poids 20 en baryum comprise entre 0,0015 % et 0,02 %, est destiné préférentiellement à des grilles positives.

Avantageusement, la concentration relative en poids en calcium est comprise entre 0,06 et 0,085 % et la concentration relative en poids en étain est comprise 25 entre 0,9 et 1,4 %.

L'addition de baryum dans cette seconde famille d'alliages permet, au métal, de conserver des propriétés mécaniques élevées pendant toute la durée de vie de la batterie et favorise, à la solidification, la formation 30 d'une structure cristalline fine.

Selon l'invention, l'alliage peut comporter, en outre, du bismuth à une concentration relative en poids comprise entre 0,001 % et 0,025 %, ou encore de l'argent à une concentration relative en poids inférieure à 0,005 % 35 et, de préférence comprise entre 0,0005 % et 0,005 %.

La présence de bismuth ou d'argent n'est pas gênante et n'a pas de conséquence sur la dureté de l'alliage.

L'invention concerne également les grilles 5 d'accumulateurs au plomb acide comprenant une partie en alliage de plomb décrit ci-dessus, ainsi que les accumulateurs au plomb acide comprenant au moins une de ces grilles.

La description qui va suivre, en se référant aux 10 figures et aux exemples joints, qui comparent les propriétés d'un même alliage dopé ou non avec du baryum, fera mieux comprendre comment l'invention peut être réalisée. Ces exemples illustrent les excellentes propriétés des alliages PbCaSnAl contenant de faibles 15 quantités de baryum, par opposition aux mêmes alliages sans baryum.

D'autres aspects, buts et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée suivante, faite en référence aux 20 dessins annexés, sur lesquels :

. La figure 1 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 20°C, pour des alliages PbCaAl comprenant 0,056 % et 0,099 % de calcium, dopés ou non avec 0,004 % baryum ;

5 . la figure 2 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 20°C, pour des alliages PbCaAl comprenant 0,056 % et 0,099 % de calcium, dopés ou non avec 0,007 % baryum ;

10 . la figure 3 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 20 °C, pour des alliages PbCaAl comprenant 0,056 % et 0,099 % de calcium, dopés ou non avec 0,013 % baryum ;

. la figure 4 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 60°C, pour des alliages PbCaSnAl comprenant 0,06 % de calcium ; 1,2 % d'étain dopés ou non avec 0,008 % baryum ;

la figure 5 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 60°C, pour des alliages PbCaSnAl comprenant 0,075 % de calcium ; 1,2 % d'étain, dopés ou non avec 0,008 % baryum ;

5 la figure 6 représente l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps, à 60°C, pour des alliages PbCaSnAl comprenant 0,085 % de calcium ; 1,2 % d'étain, dopés ou non avec 0,008 % et 0,016 % baryum.

10 EXEMPLES

On prépare des alliages de la famille PbCaAl et PbCaSnAl éventuellement dopés en baryum. On mesure la dureté Vickers de ces alliages en fonction de la concentration en baryum. On compare enfin ces mesures de dureté pour une même famille d'alliages suivant la concentration en baryum.

15 Les alliages sont réalisés de la façon suivante :

On utilise, comme alliage de base, des alliages commerciaux de seconde fusion. La composition relative en 20 poids de ces alliages est indiquée dans les tableaux I et II. On ajoute du plomb dit doux (de première fusion). Sa composition est donnée dans le tableau III. On ajoute également des alliages-mères Pb-19 % Sn, Pb-0,4 % Ba et Pb-0,14 % Ca-0,13 % Ba suivant les cas.

25 Dans l'ensemble des tableaux, les compositions sont exprimées en pourcentages relatifs en poids.

On mélange tous ces composants à une température comprise entre 550 et 600°C dans l'air jusqu'à la coulée.

30 On réalise une coulée sous forme de plaques 130 mm x 70 mm x 3 mm dans un moule en cuivre dont la température initiale est la température ambiante.

35 L'analyse chimique de ces plaques, et notamment du baryum, a été contrôlée systématiquement par spectrométrie d'étincelle étalonnée sur des alliages Pb-Ba à très faibles teneurs en baryum.

On mesure, pour chaque composition, l'évolution de la dureté Vickers après solidification au cours d'une

période dite de vieillissement. Ce vieillissement se fait à 20°C, sur des périodes allant de 0 à 6600 heures (h), pour les alliages à durcissement rapide et à 60°C, sur des périodes allant de 0 à 400 h, pour les alliages destinés à 5 l'élaboration de grilles positives. Les phases de vieillissement à 20°C simulent les phases de refroidissement et de stockage des grilles après coulée mais avant empâtage. Les phases de vieillissement à 60°C reproduisent des conditions industrielles d'empâtage, de 10 mûrissement et de formation et permettent de simuler artificiellement les phénomènes qui se produisent dans les plaques positives au cours de la durée de vie d'une batterie.

15 Les résultats obtenus sur les alliages à vitesse de durcissement rapide sont indiqués dans les tableaux IV à VII ci-après. Tous les pourcentages exprimés dans ces tableaux sont aussi des pourcentages relatifs en poids, tandis que la dureté Vickers, exprimée en unité Hv2, a été mesurée pour une charge de 2 kg.

20 - Le tableau IV indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,065 % Ca-0,008 % Al diversement dopé en baryum, pour différents temps de vieillissement à 20°C.

- Le tableau V indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,099 % Ca-0,008 % Al diversement dopé en 25 baryum, pour différents temps de vieillissement à 20°C.

- Le tableau VI indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,099 % Ca-0,6 % Sn- 0,008 % Al diversement dopé en baryum, pour différents temps de vieillissement à 20°C.

30 - Le tableau VII indique les duretés Vickers (Hv2) de différents alliages Pb-x % Ca- 0,008 % Al, avec différentes teneurs (x) en calcium, dopés ou non avec 0,015 % de baryum après 288 h ou 6600 h à 20°C.

Pour chacun des tableaux IV, V, VI et VII, on 35 remarque que :

- . La dureté des alliages est toujours plus élevée en présence de baryum (entre 0,002 % et 0,02 %) qu'en absence de baryum.
- . La dureté des alliages peut atteindre 20 Hv2 en présence de baryum.
- . La dureté augmente toujours plus rapidement avec le temps de vieillissement à 20°C en présence de baryum (entre 0,002 % et 0,015 %) qu'en absence de baryum.
- . Les alliages dopés en baryum conservent des duretés très élevées même après des temps de vieillissement particulièrement longs (6600 h soit 275 jours).

10 Ces tableaux illustrent les excellentes qualités en terme de dureté et de vitesse de durcissement des alliages PbCaSnAl selon l'invention.

15 - Sur chacune des figures 1 à 3, on a représenté pour deux alliages de PbCaSnAl, l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps selon que l'alliage est dopé ou non en baryum.

20 Pour chacune de ces figures, les symboles lorsqu'ils sont vides, correspondent à des alliages non dopés et lorsqu'ils sont pleins à des alliages dopés.

25 Sur les figures 1 à 3, il apparaît que, lorsque les alliages sont conformes aux caractéristiques de la présente invention, l'addition de faibles quantités de Ba permet :

- d'augmenter la dureté initiale de l'alliage,
- d'augmenter la dureté maximale de l'alliage,
- d'accélérer la cinétique de durcissement de l'alliage.

30 Il s'ensuit que l'ajout de baryum, dans les alliages PbCaSnAl selon l'invention, a pour effet à la fois d'augmenter les duretés initiales et maximales des alliages destinés à l'élaboration de grilles pour accumulateurs et d'accélérer la cinétique de durcissement des alliages, ce qui permet d'atteindre plus rapidement la 35 dureté minimale nécessaire à l'opération d'empâtage.

Les résultats obtenus sur les alliages destinés à l'élaboration des grilles positives sont indiqués dans les

tableaux VIII à XI ci-après. Tous les pourcentages exprimés dans les tableaux sont des pourcentages en poids. La dureté Vickers, exprimée en unités Hv2, a été mesurée pour une charge de 2 kg tandis que les tests de traction 5 ont été réalisés avec une vitesse de traction de 10 mm/min.

- Le tableau VIII indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,06 % Ca-1,2 % Sn- 0,008 % Al diversement dopé en baryum, pour différents temps de vieillissement 10 à 60°C.
- Le tableau IX indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,075 % Ca-1,2 % Sn- 0,008 % Al diversement dopé en baryum, pour différents temps de vieillissement 15 à 60°C.
- Le tableau X indique les duretés Vickers (Hv2) de l'alliage Pb-0,085 % Ca-1,2 % Sn- 0,008 % Al diversement dopé en baryum, pour différents temps de vieillissement 20 à 60°C.
- Le tableau XI indique la résistance à la rupture Rm (MPa) mesurée lors de tests de traction sur des échantillons d'alliage Pb-0,075 % Ca-1,2 % Sn-0,008 % Al diversement dopés en baryum, pour différents temps de vieillissement 25 à 60°C.

Pour l'ensemble de ces tableaux encore, les 25 concentrations sont des concentrations relatives en poids.

Sur les tableaux VIII, IX, X et XI, on remarque 30 que :

- la dureté des alliages, immédiatement après coulée, est 35 plus élevée en présence de baryum (entre 0,002 % et 0,018 %) qu'en absence de baryum ;
- la dureté des alliages passe par un maximum puis décroît en absence de baryum ; croît et reste stable à un niveau élevé en présence de baryum ;
- la résistance à la traction des alliages passe par un 35 maximum puis décroît en absence de baryum ; croît et reste stable à un niveau élevé en présence de baryum ;

- la dureté maximale peut atteindre 23 Hv2 en présence de baryum ;
- la résistance à la traction peut atteindre 60 MPa en présence de baryum.

5 Ces tableaux illustrent les excellentes qualités en terme de dureté, de résistance à la traction, de vitesse de durcissement et de stabilité dans le temps des alliages PbCaSnAl, lorsque leurs concentrations sont conformes aux caractéristiques de la présente invention.

10 Sur chacune des figures 4 à 6, on a représenté, pour un alliage de PbCaSnAl, l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps suivant que l'alliage est dopé ou non en Ba.

15 Pour chacune de ces figures, les symboles, lorsqu'ils sont vides, correspondent à des alliages non dopés et lorsqu'ils sont pleins à des alliages dopés.

Sur les figures 4 à 6, il apparaît que, lorsque les alliages sont conformes à l'invention, l'addition de faibles quantités de baryum permet :

20

- d'augmenter la dureté initiale de l'alliage à l'instant  $t = 0$  ;
- de stabiliser, dans le temps, la dureté et la résistance à la traction de l'alliage à une valeur élevée.

25 Sur les photos 1 à 4, on a représenté les microstructures d'alliages Pb-0,075 % Ca-1,2 % Sn- 0,008 % Al, dopés ou non avec 0,016 % de baryum, immédiatement après coulée (photos 1 et 2) et après une période vieillissement de 270 h à 60°C (photos 3 et 4). Ces photos ont été prises sur des coupes polies prélevées dans une 30 même plaque d'alliage coulée à 600°C dans un moule en cuivre de 3 mm d'épaisseur.

Sur chacune de ces photos, la bande noire, en haut de la photo, correspond à l'extrémité de la plaque en contact avec le moule.

35 La comparaison des photos 1 et 2 et, 3 et 4 fait apparaître que, lorsque les alliages sont conformes aux

Tableau I  
Composition d'un des alliages commerciaux de base

Element	Teneur Minimale	Teneur Maximale		
Argent	-	0.0050	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0300	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0020	As	(%)
Cadmium	-	0.0010	Cd	(%)
Cuivre	-	0.0050	Cu	(%)
Nickel	-	0.0020	Ni	(%)
Antimoine	-	0.0010	Sb	(%)
Etain	-	0.0500	Sn	(%)
Zinc	-	0.0010	Zn	(%)
Tellure	-	0.0010	Te	(%)
Selenium	-		Se	(%)
Soufre	-		S	(%)
Calcium	0.1000	0.1400	Ca	(%)
Aluminium	0.0150	0.0250	Al	(%)
Sodium	-		Na	(%)
Magnesium	-		Mg	(%)
Fer	-	0.0050	Fe	(%)
Cobalt	-		Co	(%)

Tableau II  
Composition d'un des alliages commerciaux de base

Element	Teneur Minimale	Teneur Maximale		
Argent	-	0.0040	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0180	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0030	As	(%)
Cadmium	-	0.0010	Cd	(%)
Cuivre	-	0.0005	Cu	(%)
Nickel	-	0.0020	Ni	(%)
Antimoine	-	0.0010	Sb	(%)
Etain	0.5500	0.6500	Sn	(%)
Zinc	-	0.010	Zn	(%)
Tellure	-	0.0010	Te	(%)
Selenium	-		Se	(%)
Soufre	-		S	(%)
Calcium	0.1000	0.1200	Ca	(%)
Aluminium	0.0100	0.0200	Al	(%)
Sodium	-		Na	(%)
Magnesium	-		Mg	(%)
Fer	-	0.0005	Fe	(%)
Cobalt	-		Co	(%)

Tableau III  
Composition du plomb dit doux de première fusion

Element	Teneur Minimale	Teneur Maximale		
Argent	-	0.0010	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0100	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0001	As	(%)
Cadmium	-	0.0003	Cd	(%)
Antimoine	-	0.0003	Sb	(%)
Etain	-	0.0003	Sn	(%)
Zinc	-	0.0010	Zn	(%)
Cuivre	-	0.0010	Cu	(%)
Fer	-	0.0010	Fe	(%)

Tableau IV  
Pb - 0.065 % Ca - 0 % Sn - 0.008 % Al

Temps (h)	Hv2 (vieillissement à 20 °C)			
	Ba=0%	Ba=0.0015%	Ba=0.004 %	Ba=0.007 %
0.25	11.7	-	11.5	10.5
2.5	12.3	15.4	15.2	16.0
23	13.7	15.9	18.7	16.6
45	14.8	16.7	18.3	17.9

Tableau V  
Pb - 0.099 % Ca - 0 % Sn - 0.008 % Al

Temps (h)	Hv2 (vieillissement à 20 °C)			
	Ba=0%	Ba=0.0015%	Ba=0.006 %	Ba=0.008 %
0.25	11.5	18.9	17.2	17.2
2	-	18.7	16.4	16.1
21	16.2	18.0	17.5	17.5
48	16.7	-	17.5	16.8

**Tableau VI**  
**Pb -0,0990% Ca - 0.6 %Sn - 0.0080%Al**

Temps (h)	Hv2 (vieillissement à 20 °C)				
	Ba=0%	Ba=0.003 %	Ba=0.006 %	Ba=0.02 %	
0.25	13.3	17.6	17.7	12.5	
5	14.4	17.3	18.1	12.2	
24	15.4	17.2	18.5	-	
48	16.0	18.4	18.5	-	
75	-	-	-	15.7	
250	18.0	19.2	21.0	17.8	
1000	-	21.5	22.6	-	

**Tableau VII**  
**Pb - x% Ca - 0 %Sn - 0.0080%Al**

Ca (%) Temps (h) Température (°C)	Ba=0%			Ba=0.0150%		
	Hv2 < 1h à 20°C	Hv2 288h à 20°C	Hv2 6600h à 20 °C	Hv2 < 1h à 20°C	Hv2 288h à 20°C	Hv2 6600h à 20 °C
0.0550	11.0	13.2	12.5	9.0	20.0	16.6
0.0650	12.0	14.8	13.1	15.0	20.9	17.2
0.0750	12.0	16.1	14.6	16.0	20.7	17.5
0.0850	13.0	17.5	14.9	18.0	21.2	17.9
0.1000	14.0	15.6	14.1	18.0	21.0	17.7

Tableau VIII  
Pb-0.06 % Ca - 1.2 % Sn - 0.008 % Al

Temps (h)	Hv2 (vieillissement à 60 °C)			
	Ba=0%	Ba=0.004 %	Ba=0.008 %	Ba=0.015 %
0	7.4	8.6	7.8	8.8
24	17.7	16.3	17.6	17.7
48	18.5	18.7	18.7	17.9
72	20.4	20.2	20.2	20.0
96	19.8	20.0	19.6	20.5
168	20.3	21.3	21.2	20.2
264	18.2	20.2	23.2	21.9
336	17.5	21.0	22.5	22.3
504	17.0	21.6	23.0	23.6

Tableau IX  
Pb -0.075% Ca - 1.2 % Sn -0.008% Al

Temps (h)	Hv2 (vieillissement à 60 °C)			
	Ba=0%	Ba=0.004 %	Ba=0.008 %	Ba=0.016 %
0	8.3	8.8	9.9	10.7
24	17.1	17.1	16.9	17.9
48	18.6	19.3	19.1	18.7
72	20.4	19.9	19.6	19.7
96	18.8	19.7	20.6	21.3
168	16.3	20.5	21.4	21.6
264	16.3	18.6	22.6	23.2
336	15.8	17.6	21.8	23.2
504	15.7	16.7	21.8	23.2

**Tableau X**  
**Pb -0.0850% Ca - 1.2 %Sn -0.0080%Al**

Temps (h)	Hv (vieillissement à 60 °C)			
	Ba=0%	Ba=0.0040%	Ba=0.0080%	Ba=0.0160%
0	8.7	9.2	10.4	11.2
24	17.2	17.7	17.7	16.9
48	19.0	18.6	18.7	18.5
72	18.7	18.6	19.5	19.2
96	17.3	17.9	19.8	19.4
168	17.3	18.2	20.6	20.7
264	17.0	17.2	19.1	22.8
336	16.7	16.9	18.1	21.6
504	17.1	16.6	17.7	22.5

**Tableau XI**  
**Pb - 0.0750% Ca - 1.2 %Sn**  
 Propriétés mécaniques de alliages pour positives

Ba (%) Temps, Température	Hv2 (-) Rm (MPa)		Hv2 (-) Rm (MPa)		Hv2 (-) Rm (MPa)	
	0h à 60°C	0h à 60°C	72h à 60°C	72h à 60°C	290h à 60°C	290h à 60°C
0	8.3	20.0	20.4	50.3	16.3	40.7
0.0037	8.8	22.3	19.9	50.0	18.6	51.3
0.0086	9.9	20.0	19.6	49.7	22.6	56.0
0.0166	10.7	22.7	19.7	50.0	23.2	60.0

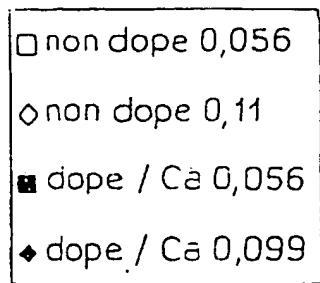
Légende des figures

Figure 1

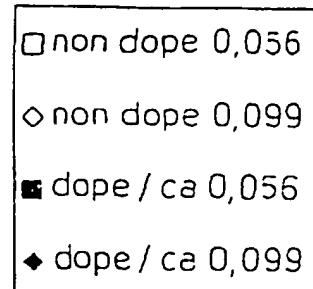


Figure 2

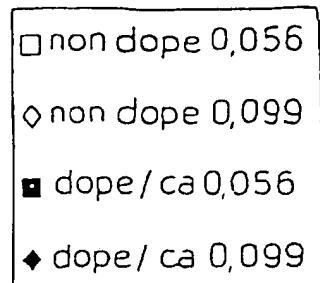


Figure 3

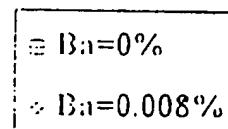


Figure 4

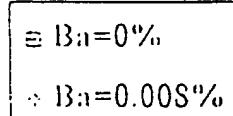


Figure 5

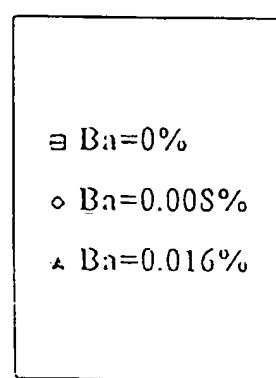


Figure 6

REVENDICATIONS

1. Alliage de plomb pour grilles d'accumulateurs au plomb acide comprenant du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,05 % et 0,12 %, de l'étain à une concentration relative en poids inférieure à 3 %, de l'aluminium à une concentration relative en poids comprise entre 0,002 % et 0,04 % et du baryum, caractérisé par le fait que la concentration relative en poids en baryum est inférieure à 0,02 %.

5 2. Alliage de plomb selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration relative en poids en étain est inférieure à 0,75 % et la concentration relative en poids en baryum est comprise entre 0,0015 % et 15 0,015 %, afin d'obtenir un alliage à durcissement rapide, destiné notamment à des grilles négatives.

20 3. Alliage de plomb selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration relative en poids en étain est comprise entre 0,75 % et 1,5 %, la concentration relative en poids en baryum est comprise entre 0,0015 % et 0,02 %, cet alliage étant destiné à des grilles positives.

25 4. Alliage de plomb selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la concentration relative en poids en calcium est comprise entre 0,06 et 0,085 % et la concentration relative en poids en étain est comprise entre 0,9 et 1,4 %.

30 5. Alliage de plomb selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend, en outre, du bismuth à une concentration relative en poids comprise entre 0,001 % et 0,025 %.

35 6. Alliage de plomb selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend, en outre, de l'argent, à une concentration relative en poids inférieure à 0,005 % et, de préférence comprise entre 0,0005 % et 0,005 %.

7. Grille d'accumulateur au plomb acide, caractérisée par le fait qu'elle comprend une partie en alliage de plomb selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 8. Accumulateur au plomb acide, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins une grille selon la revendication 7.

Fig 1: Pb - Ca - 0% Sn - 0/0.004% Ba  
Vieillissement à 20 °C

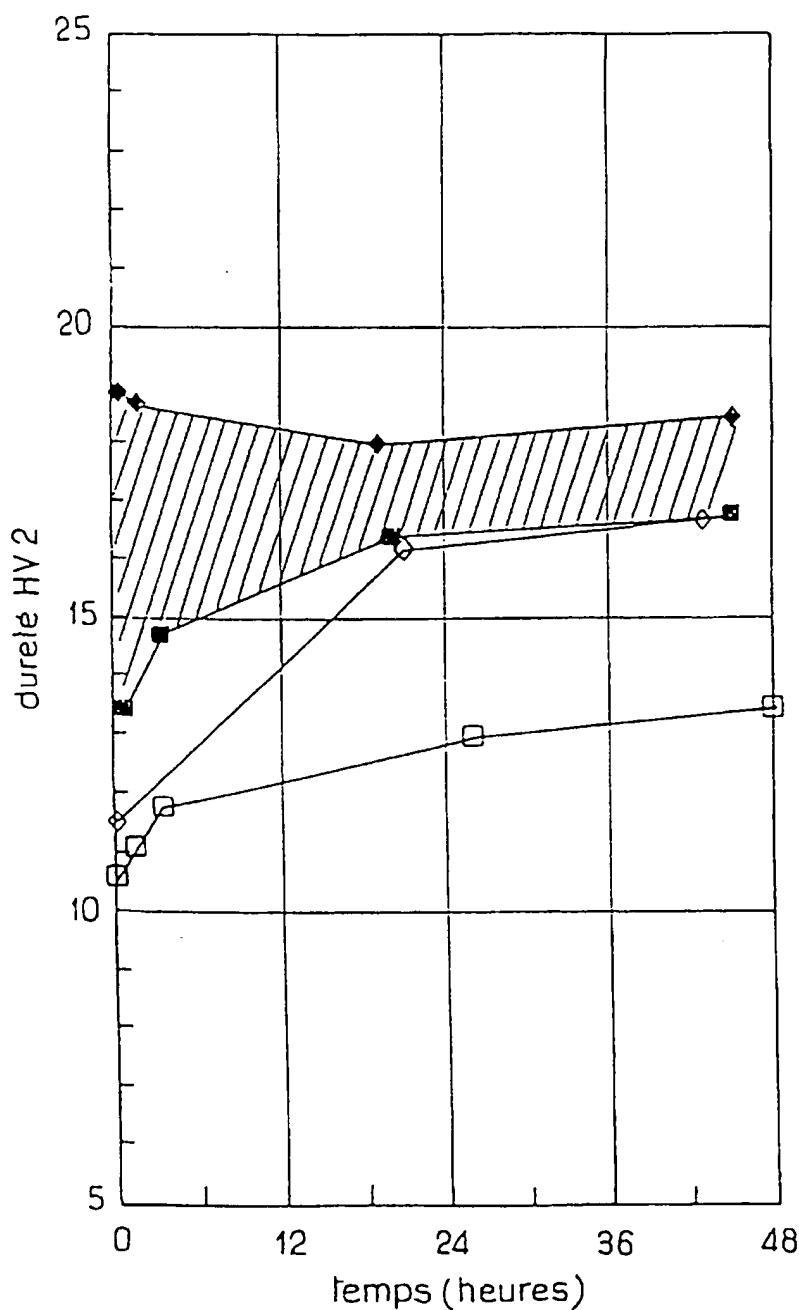


Fig 2: Pb - Ca - 0% Sn - 0/0.007% Ba  
Vieillissement à 20 °C

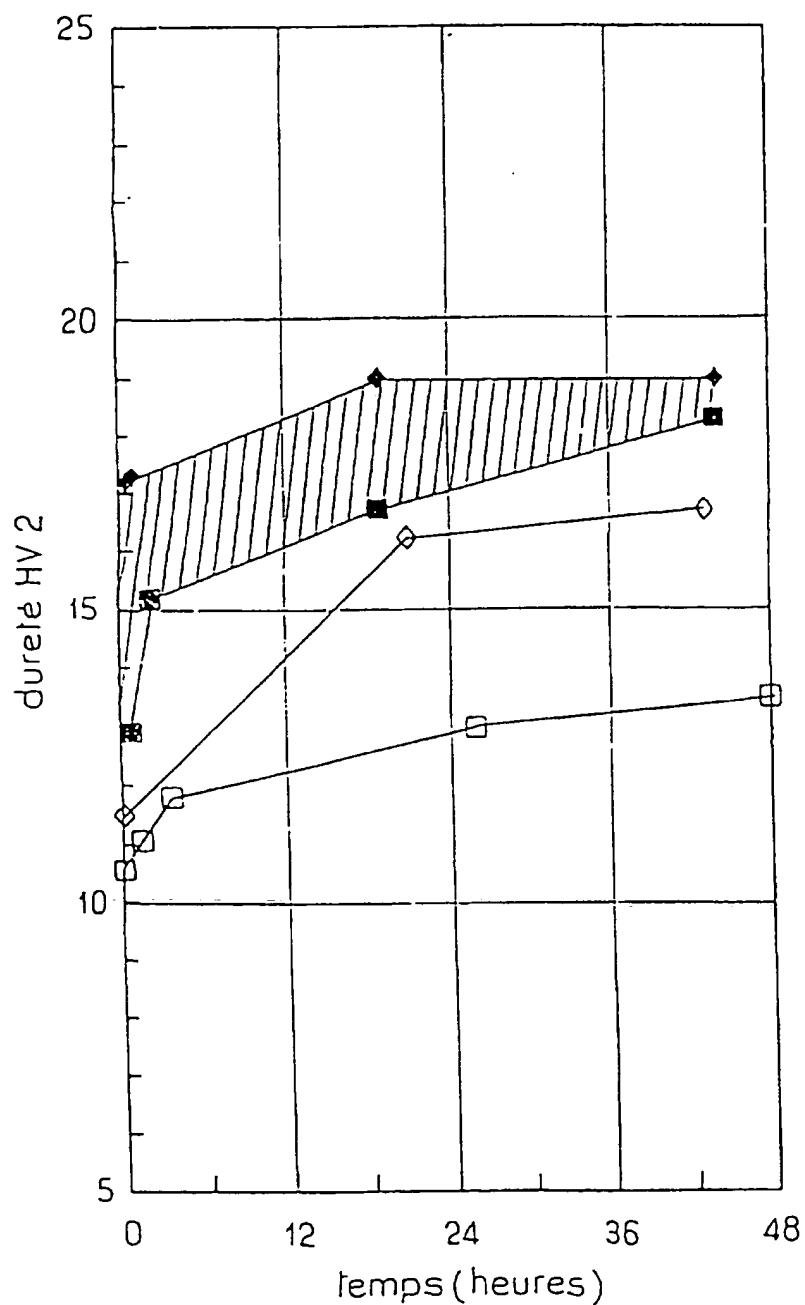
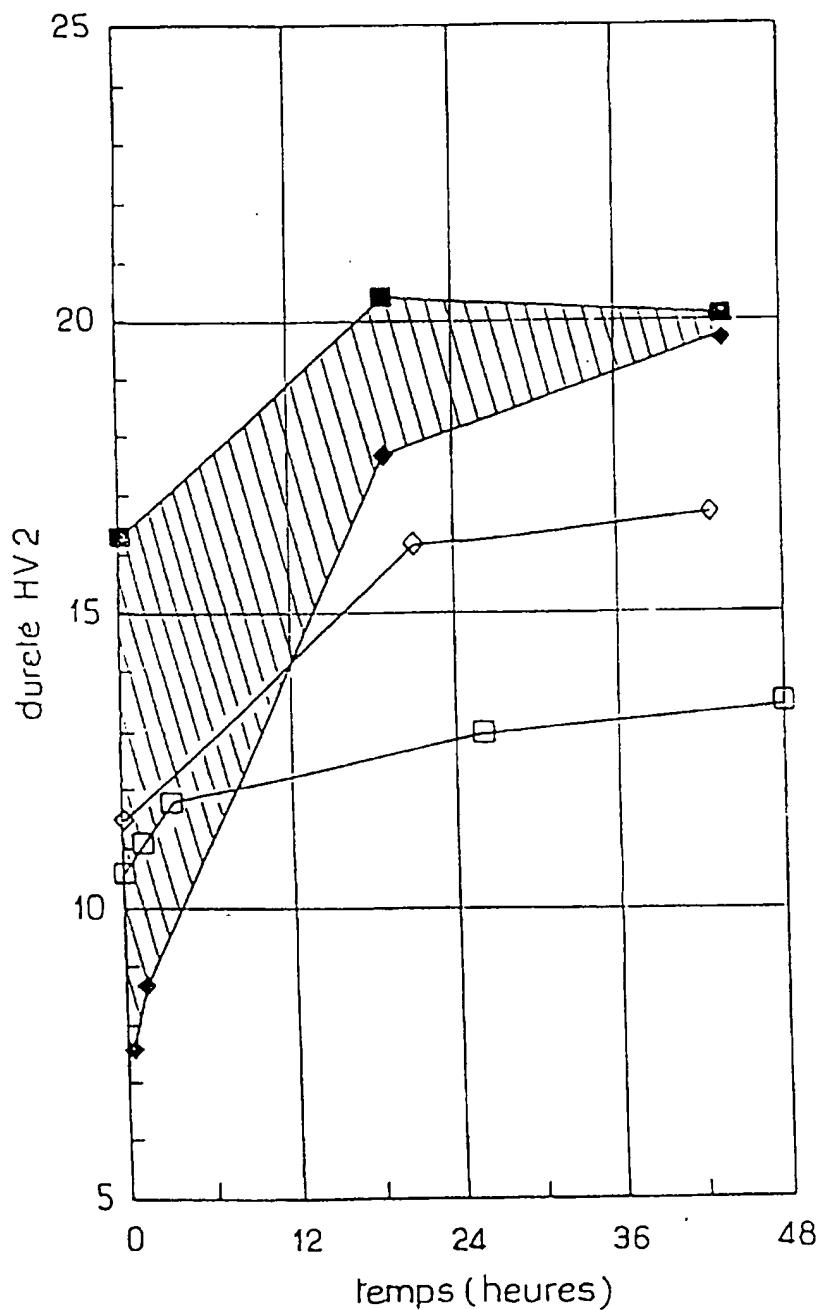
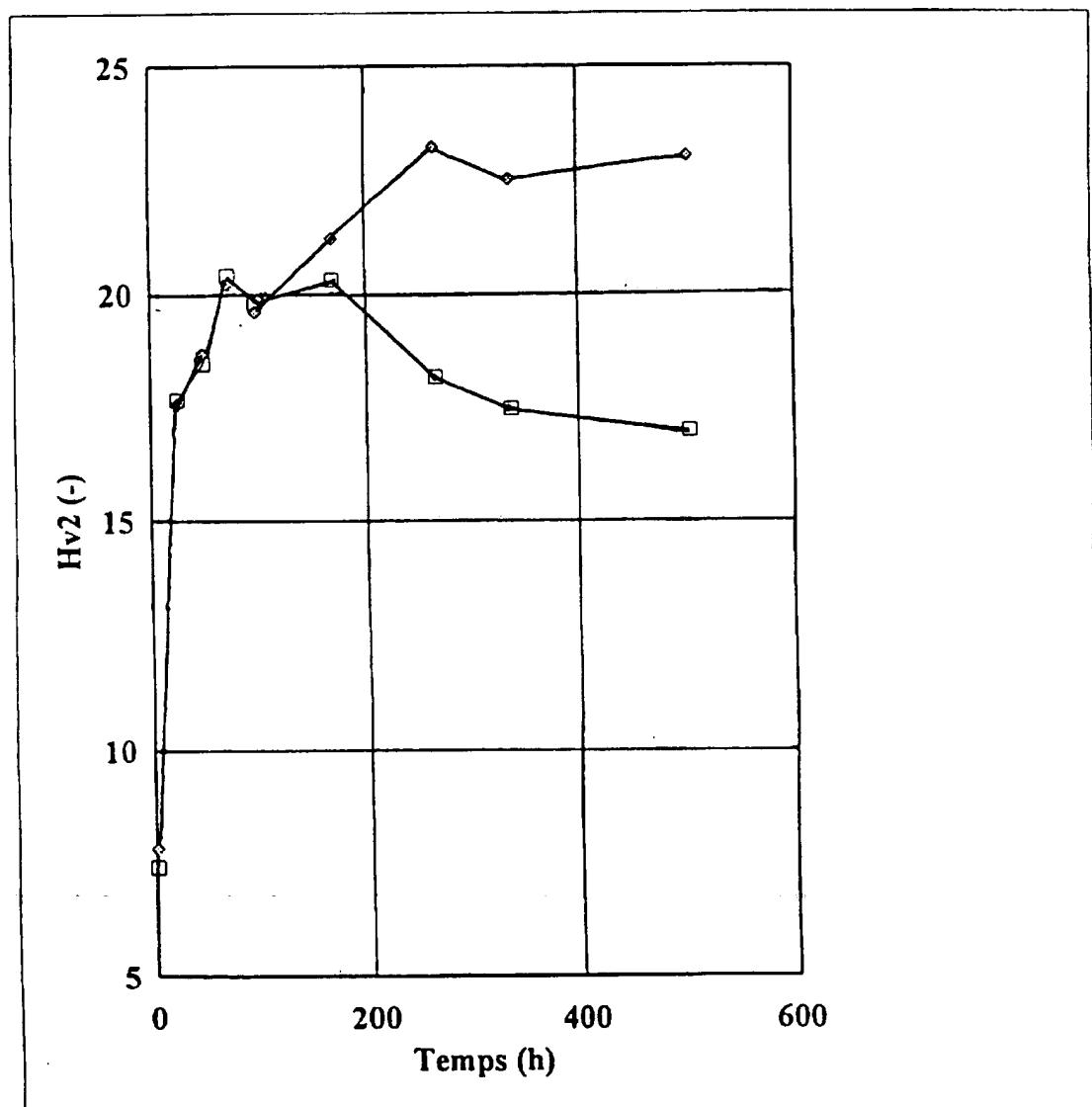


Fig 3: Pb - Ca - 0% Sn - 0/0.013% Ba  
Vicillissement à 20 °C



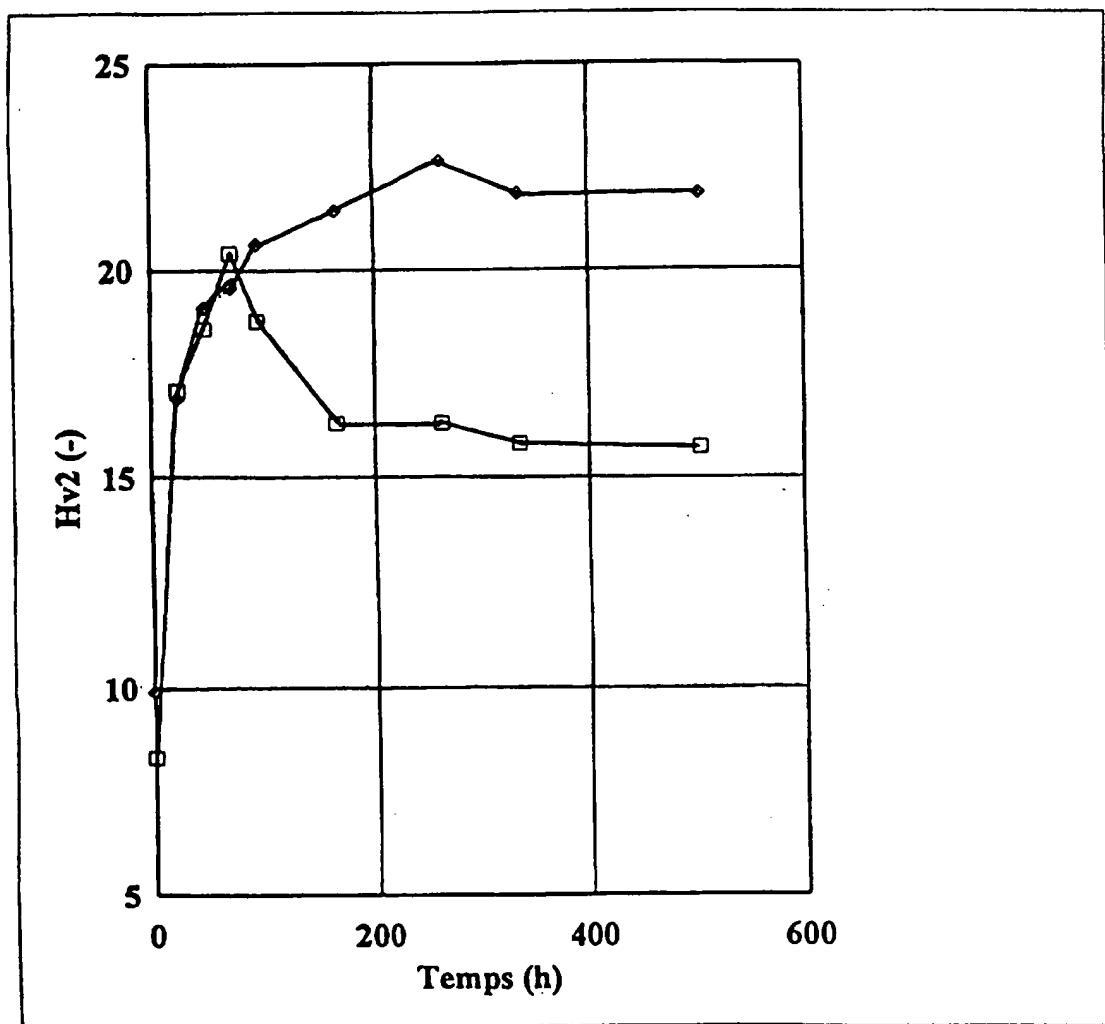
4 / 7

Fig 4: Pb - 0.06% Ca - 1.2% Sn  
Vieillissement à 60 °C



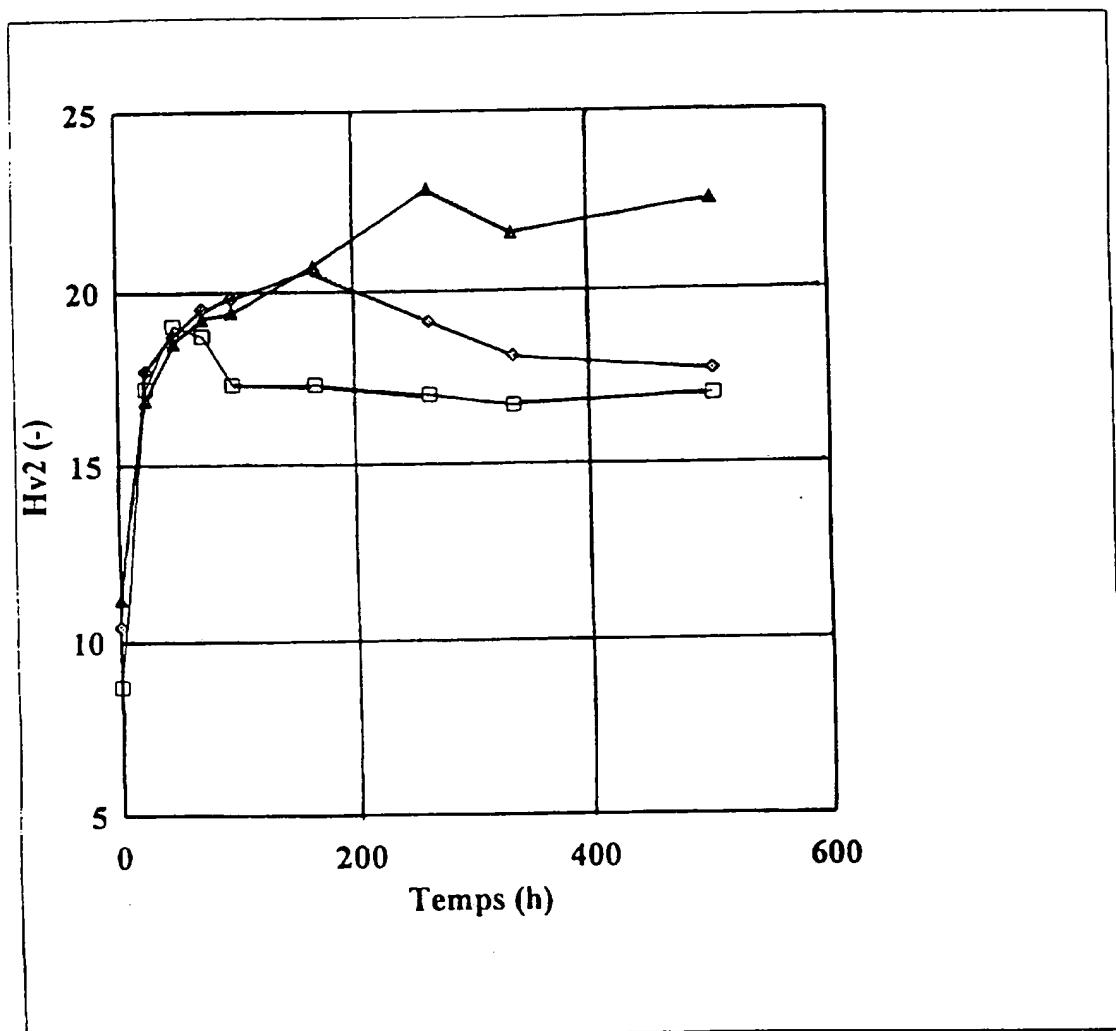
5 / 7

Fig 5: Pb - 0.075% Ca - 1.2% Sn  
Vieillissement à 60 °C



6 / 7

Fig 6: Pb - 0.085% Ca - 1.2% Sn  
Vieillissement à 60 °C



7/7



Photo 1  
Pb - 0.075% Ca - 0% Ba  
0h à 60°C



Photo 2  
Pb - 0.075% Ca - 0.016% Ba  
0h à 60°C



Photo 3  
Pb - 0.075% Ca - 0% Ba  
290h à 60°C



Photo 4  
Pb - 0.075% Ca - 0.016% Ba  
290h à 60°C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 97/00277

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C22C11/06 H01M4/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 040 951 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 2 December 1981 cited in the application see claims 1-5 ---	1-8
A	US 2 170 650 A (BOUTON ET AL.) 22 August 1939 see the whole document ---	1-8
A	US 4 137 378 A (NEES ET AL.) 30 January 1979 see the whole document ---	1-8
A	FR 2 341 660 A (GLOBE-UNION INC.) 16 September 1977 see claims 1-4 -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*I\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 May 1997

29.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentzaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippens, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 97/00277

Patent document cited in search report	Publication date	Patient family member(s)		Publication date
EP 40951 A	02-12-81	US 4358518 A		09-11-82
		CA 1151238 A		02-08-83
US 2170650 A	22-08-39	NONE		
US 4137378 A	30-01-79	CA 1099536 A		21-04-81
		US 4343872 A		10-08-82
FR 2341660 A	16-09-77	AR 211289 A		15-11-77
		AU 505851 B		06-12-79
		AU 2061276 A		22-06-78
		BE 850298 A		12-07-77
		BR 7700470 A		04-10-77
		CA 1082493 A		29-07-80
		CH 625834 A		15-10-81
		DE 2656876 A		01-09-77
		GB 1569317 A		11-06-80
		JP 1096420 C		14-05-82
		JP 52100324 A		23-08-77
		JP 56036857 B		27-08-81
		US 4170470 A		09-10-79

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No  
PCT/FR 97/00277

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C22C11/06 H01M4/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C22C H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues
A	EP 0 040 951 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 2 Décembre 1981 cité dans la demande voir revendications 1-5 ---	1-8
A	US 2 170 650 A (BOUTON ET AL.) 22 Août 1939 voir le document en entier ---	1-8
A	US 4 137 378 A (NEES ET AL.) 30 Janvier 1979 voir le document en entier ---	1-8
A	FR 2 341 660 A (GLOBE-UNION INC.) 16 Septembre 1977 voir revendications 1-4 -----	1-8

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'iniquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.05.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lippens, M

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der	: Internationale No
PCT/FR 97/00277	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 40951 A	02-12-81	US 4358518 A CA 1151238 A	09-11-82 02-08-83
US 2170650 A	22-08-39	AUCUN	
US 4137378 A	30-01-79	CA 1099536 A US 4343872 A	21-04-81 10-08-82
FR 2341660 A	16-09-77	AR 211289 A AU 505851 B AU 2061276 A BE 850298 A BR 7700470 A CA 1082493 A CH 625834 A DE 2656876 A GB 1569317 A JP 1096420 C JP 52100324 A JP 56036857 B US 4170470 A	15-11-77 06-12-79 22-06-78 12-07-77 04-10-77 29-07-80 15-10-81 01-09-77 11-06-80 14-05-82 23-08-77 27-08-81 09-10-79

caractéristiques de la présente invention, l'addition de faibles quantités de baryum permet :

- de transformer la structure de coulée à gros grains, caractéristique de ce type d'alliage en une structure à grains plus fins (photos 1 et 2) ;
- d'annihiler le phénomène, dit de survieillissement, de précipitation lamellaire à l'intérieur des grains, clairement visible sur les alliages ne contenant pas de baryum (photos 3 et 4) ;
- 10 - de favoriser la formation d'une structure cristallographique à grains plus fins qui reste stable au cours du temps (photos 3 et 4).

Il s'ensuit que les alliages selon l'invention présentent une quantité de baryum qui a pour effet, à la 15 fois, d'augmenter la dureté initiale de l'alliage et de rendre l'alliage PbCaSnAl moins sensible aux phénomènes de survieillissement qui se traduisent par une transformation de la structure cristallographique de l'alliage et par une chute de propriétés mécaniques de l'alliage au cours du 20 temps.

Bien que la Demanderesse ne dispose pas à ce jour d'explication théorique complète et ne privilégie aucune piste, on constate que les excellents résultats obtenus sur les alliages PbCaSnAl apparaissent pour des teneurs en 25 baryum inférieures à la limite de solubilité dans le plomb doux. Il est donc possible qu'il existe une synergie entre le calcium et le baryum, ce dernier pouvant, par exemple, aider à mieux répartir la sursaturation en calcium dans la matrice plombifère, ce qui améliore les processus de 30 durcissement de l'alliage. Cette synergie n'apparaîtrait que lorsque le baryum est en solution solide, c'est-à-dire lorsque sa teneur est inférieure à la limite de solubilité, soit d'après J.L. Dawson ("The Electrochemistry of Lead"; Ed. Kuhn, Academic Press, 1979, 35 p.309) 0,02 % à 25°C dans le plomb doux.